

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nl ungungsschrift
10 DE 40 00 695 A 1

21 Aktenzeichen: P 40 00 695.8
22 Anmeldetag: 12. 1. 90
43 Offenlegungstag: 18. 7. 91

51 Int. Cl.⁵:
C 08 F 210/06
C 08 F 8/50
C 08 F 255/00
// (C 08 F 210/00,
210:08, 210:14, 210:02)
(C 08 F 255/00, 222:02,
222:06, 222:10, 222:38,
220:06, 220:10, 220:58,
230:08)

DE 40 00 695 A 1

71 Anmelder:
Hüls AG, 4370 Marl, DE

72 Erfinder:
Kehr, Helmut, Dr., 4235 Schermbeck, DE; Kühnle,
Adolf, Dr., 4370 Marl, DE; Leppek, Heinrich, 4650
Gelsenkirchen, DE; Schleinker, Matthias, Dr., 4270
Dorsten, DE

54 Verfahren zur Herstellung weitgehend amorpher Polyalphaolefine mit enger Molekulargewichtsverteilung

57 Verfahren zur Herstellung weitgehend amorpher Poly- α -olefine mit enger Molekulargewichtsverteilung.

Ziel der Erfindung war die Herstellung weitgehend amorpher Poly- α -olefine, die folgende Merkmale aufweisen:

- Erweichungspunkt zwischen 70 und 140°C;
- Schmelzviskosität (190°C) zwischen 1000 und 100000 mPa·s;

- Dichte kleiner als 0,90 g/cm³;
- Nadelpenetration zwischen 5 und 50 0,1 mm;
- Uneinheitlichkeit maximal 6.

Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß an Copolymeren auf Basis von C₄₋₁₀- α -Olefin, Propen und ggf. Ethen ein radikalischer Abbau bei höherer Temperatur durchgeführt wird. Die Produkte eignen sich für die Verwendung als Schmelzklebstoffe sowie für Teppichschwerbeschichtungsmassen.

DE 40 00 695 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung weitgehend amorpher Poly- α -olefine, die durch einen Erweichungspunkt (gemessen nach der Ring- und Kugelmethode entsprechend DIN 52011) zwischen 70 und 140°C, eine Schmelzviskosität bei 190°C zwischen 1000 und 100 000 mPa · s, eine Dichte kleiner als 0,90 g/cm³, eine Nadelpenetration, gemessen in Anlehnung an DIN 52010, zwischen 5 und 50 0,1 mm sowie eine über Gelpermeationschromatographie bestimmte Uneinheitlichkeit $U = \frac{M_w}{M_n} - 1$ von höchstens 6 charakterisiert sind, sowie die derart hergestellten Polymeren.

Systeme, bestehend aus einem Polyolefin und einem Radikalspender, sind in der Praxis eingeführt. Homopolymerisate aus Ethen und Buten-1 wie auch Copolymerisate auf Basis von Ethen und Propen lassen sich in Gegenwart von Radikalspendern und unter Energiezufuhr vernetzen. Bedingt durch den Anstieg des Molekulargewichtes kann man sowohl Produkte mit verbesserter Dimensionsstabilität bei höheren Temperaturen bzw. verbesserter chemischer Resistenz als auch Produkte mit elastomeren, d. h. kautschukartigen Eigenschaften erhalten.

Auf der anderen Seite können Homopolymerisate auf Basis von Propen mechanisch/thermisch bzw. radikalisch im Molekulargewicht abgebaut werden. Die Endprodukte besitzen gegenüber den Ausgangsprodukten einen höheren Schmelzindex und erfahrungsgemäß auch eine engere Molekulargewichtsverteilung. Letzterer Verfahrensschritt hat insbesondere für die Herstellung von Fasermaterial Bedeutung erlangt.

Bei amorphen bzw. weitgehend amorphen Poly- α -olefinen hat man in der Praxis bislang auf vergleichbare Verfahrensschritte verzichtet, da ein praktischer Nutzen nicht erkennbar war. Eine gewisse Ausnahme bildet allenfalls der bei der Herstellung von isotaktischem Polypropylen in besonderen Fällen mit sehr hohem Molekulargewicht anfallende ataktische Zwangsfall, der, um überhaupt vermarktet werden zu können, einem Abbauschritt unterzogen wird. Das Ausgangsprodukt besitzt in solchen Fällen einen Erweichungspunkt (Ring und Kugelmethode) von über 150°C sowie eine Schmelzviskosität (bei 190°C) von über 200 000 mPa · s, häufig sogar weit über 500 000 mPa · s. Der Abbauschritt führt üblicherweise zu Produkten mit Schmelzviskositäten (bei 190°C) zwischen 50 000 und 200 000 mPa · s, was dazu führt, daß eine Vermarktung für unkritische Anwendungen wie z. B. die Bitumenmodifizierung ermöglicht wird.

Aufgrund der genannten Erfahrungen über das Verhalten der Polyolefine sollte man erwarten, daß bei Polyolefinen, die nicht ausschließlich aus Propen aufgebaut sind, wie z. B. Ethen/Propen/Buten-1-Terpolymeren Abbau und Vernetzung als Konkurrenzreaktionen auftreten und somit keine nennenswerte Erniedrigung des Molekulargewichtes bzw. eher eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung auftreten sollte.

Wir fanden jedoch, daß binäre oder ternäre, weitgehend amorphe Copolyolefine mit folgender Monomerenzusammensetzung als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren gut geeignet sind:

3 bis 75 Gew.-% eines α -Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen;

25 bis 95 Gew.-% Propen;

0 bis 20 Gew.-% Ethen.

Bevorzugte Copolyolefine als auch die daraus hergestellten erfindungsgemäßen Produkte sind entweder vollständig amorph oder weisen nur eine geringe Kristallinität auf. Im allgemeinen soll ein Kristallinitätsgrad von 25%, bestimmt über Röntgenbeugung, nicht überschritten werden.

Überraschend wurde gefunden, daß bei der radikalischen Behandlung dieser Poly- α -olefine nicht nur eine Erniedrigung im Molekulargewicht stattfindet, sondern gleichzeitig die Molekulargewichtsverteilung verengt wird. Das bedeutet, daß die über den Zusammenhang $U = (\frac{M_w}{M_n}) - 1$ definierte Uneinheitlichkeit U kleiner wird, wobei die Molekulargewichtsangaben M_w und M_n das über Gelpermeationschromatographie bestimmte Gewichtsmittel bzw. Zahlenmittel darstellen. Auch gelingt es — trotz des Abbauschrittes — bestimmte mechanische Eigenschaften wie z. B. die Reißdehnung von dem höhermolekularen Ausgangsprodukt auf das niedermolekulare Endprodukt weitgehend zu übertragen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Produkte einer bestimmten Schmelzviskosität sind somit im Eigenschaftsbild verschieden von Produkten, deren Schmelzviskosität den gleichen Wert besitzt, die aber ausschließlich durch direkte Polymerisation hergestellt wurden. Die erfindungsgemäßen Produkte besitzen gegenüber den letztgenannten, auf direktem Wege hergestellten Produkten beispielsweise eine verbesserte Sprühbarkeit. Dies ist Gegenstand der deutschen Patentanmeldung P 40 00 696.4 (O.Z. 4462) vom gleichen Tage.

Zudem können die erfindungsgemäß hergestellten Produkte vorteilhaft in Teppichschwerbeschichtungsmassen verwendet werden, wie sie unter anderem in der EP-A 03 09 674 beschrieben sind. Die mit einer hohen Reißdehnung gekoppelte niedrige Schmelzviskosität erlaubt eine Erhöhung des Füllstoffanteils in der Schwerbeschichtungsmasse, wodurch die Rezeptur verbilligt werden kann. Trotz des höheren Füllstoffanteils besitzen derartige Massen eine ausreichende mechanische Festigkeit und Flexibilität. Da gegenüber herkömmlichen Massen von einer niedrigeren Schmelzviskosität im Polymer ausgegangen werden kann, wird durch die Erhöhung des Füllstoffanteils ihre Verarbeitbarkeit wie Rakel- und Streichfähigkeit nicht beeinträchtigt.

Auch bei Schmelzklebstoffen wirkt sich sehr vorteilhaft aus, daß der aus Schmelzviskosität und Reißdehnung gebildete Quotient klein ist. In der Praxis bedeutet dies, daß das Polymer trotz niedriger Schmelzviskosität, was für bestimmte Verarbeitungsverfahren wie z. B. das Sprühen günstig ist, eine ausreichende Kohäsion und Dehnungsfähigkeit besitzt.

Die Ausgangsprodukte für das erfindungsgemäße Verfahren werden an klassischen Ziegler-Katalysatoren bzw. deren Weiterentwicklungen gezielt polymerisiert. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der DE-PS 23 06 667 beschrieben. Generell setzt man ein weitgehend amorphes Poly- α -olefin mit einem Erweichungspunkt (Ring- und Kugelmethode) zwischen 70 und 140°C, einer Schmelzviskosität bei 190°C zwischen 5000 und 200 000 mPa · s, einer Dichte kleiner als 0,90 g/cm³ und einer Nadelpenetration 100/25/5 (Gewicht der Nadel:

100 g; Temperatur 25°C; Zeitdauer 5 s) zwischen 5 und 50 0,1 mm bei einer Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes in Gegenwart eines Radikalspenders unter Scherbeanspruchung um. Dadurch wird die Schmelzviskosität (gemessen bei 190°C) um mindestens die Hälfte erniedrigt.

Üblicherweise besitzt das Ausgangs-Polyolefin hierbei eine Zugfestigkeit zwischen 0,5 und 10 N/mm² und eine Reißdehnung von über 200%.

Im Rahmen dieser Erfindung sind Poly- α -olefine bevorzugt, die aus den Monomeren Propen, Buten-1 und ggf. Ethen aufgebaut sind. Besonders geeignete amorphe Poly- α -olefine sind die unter dem Handelsnamen VESTO-PLAST[®] erhältlichen Propen/Buten-1/Ethen-Terpolymeren und Propen/Buten-1-Copolymeren, z. B. entsprechend DE-PS 23 06 667 oder DE-PS 29 30 108. Aber auch Polymere, die neben oder anstatt Buten-(1) ein α -olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen enthalten, wie z. B. Penten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1, Hepten-1, Octen-1 oder Decen-1, kommen für eine Verwendung in Betracht.

Die erfindungsgemäß verwendeten Radikalspender sind in erster Linie Peroxo- oder Diazogruppen enthaltende Verbindungen. Derartige Verbindungen werden beispielsweise unter dem Handelsnamen Luazo[®], Luerox[®], Luperco[®] und Interox[®] von den Firmen Pennwalt und Peroxid-Chemie GmbH teilweise in weitgehend reiner Form, z. T. auch in verdünnter Form auf einem Trägermaterial angeboten. Derartige Verbindungen besitzen eine 10-Stunden-Halbwertszeit in Benzol bei Temperaturen von 50 bis 200°C. Sie werden in der Regel bei Temperaturen zwischen 60 und 200°C eingearbeitet und kommen in ihrer Funktion als Radikalspender bei Temperaturen zwischen 100 und 300°C zur Anwendung. Die Zugabemengen liegen zwischen 0,05 und 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 0,2 und 1 Gew.-%. Typische Vertreter sind Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)-hexan sowie 2,2'-Azo-bis(2-acetoxy-propan), die eine 10-Stunden-Halbwertszeit in Benzol bei Temperaturen von ca. 115°C, ca. 120°C bzw. ca. 190°C besitzen.

Die Abbaureaktion wird üblicherweise bei Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes des Poly- α -olefins, vorzugsweise zwischen 150 und 250°C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Apparaturen kommen sowohl Extruder als auch die bei der Hotmeltherstellung verwendeten Rühr- und Mischaggregate in Betracht.

Selbstverständlich können parallel bzw. direkt im Anschluß an das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren radikalisch katalysierte Umsetzungen wie z. B. Pfropfreaktionen mit doppelbindungshaltigen Monomeren, die mindestens eine funktionelle Gruppe tragen, erfolgen. Geeignete Monomere sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Aconitsäure und deren Derivate wie z. B. Ester oder Amide sowie Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). Sie werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Poly- α -olefin, eingesetzt. Man erhält auf diese Weise Polymere mit erniedrigter Schmelzviskosität, hoher Kohäsion und verbesserter Adhäsion gegenüber bestimmten Substraten wie Metall-, Kunststoff- oder Glasoberflächen.

Beispiel 1

In einem ölbeheizten Meili-Laborknetter (alternativ kann auch ein Laborextruder verwendet werden) wird unter Stickstoffatmosphäre ein anspruchsgemäßes Ethen/Propen/Buten-1-Terpolymer (Poly- α -olefin A), welches zuvor mit 0,5 Gew.-% Luperco[®] 101 XLS (2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)-hexan, 45%ig) vermischt wurde, bei einer Temperatur von 185°C 50 Minuten geknetet. Dabei ist auf völligen Luftausschluß zu achten (z. B. durch vorheriges Spülen der Apparatur mit Stickstoff; ggf. ist die Zugabe von 0,2 Gew.-% Antioxidans wie z. B. Irganox[®] 1010 vorteilhaft).

Eigenschaften	Ausgangsprodukt (Poly- α -olefin A)	Endprodukt (Poly- α -olefin 1)
Dichte, g/cm ³	0,87	0,87
Zusammensetzung:	5 Gew.-% Ethen 65 Gew.-% Propen 30 Gew.-% Buten-1	
Schmelzviskosität bei 190°C, mPa · s	50 000	7 800
Erweichungspunkt (Ring und Kugel), °C	110	103
Nadelpenetration 0,1 mm	14	17
Reißdehnung, %	950	680
Molekulargewicht Mw	91 000	60 000
Molekulargewicht Mn	11 000	10 000
Uneinheitlichkeit U	7,3	5
Quotient $\frac{\text{Schmelzviskosität}}{\text{Reißdehnung}}$	52	11,4

Ein direkt durch Polymerisation (an dem gleichen Katalysatorsystem wie Poly- α -olefin A) hergestelltes Ethen/Propen/Buten-1-Terpolymer gleicher Monomerzusammensetzung mit einer Schmelzviskosität (bei 190°C) von 8000 mPa · s besitzt demgegenüber nur eine Reißdehnung von 300%. Der aus Schmelzviskosität und Reißdehnung gebildete Quotient beträgt 26,6.

Beispiel 2

Es wird verfahren wie in Beispiel 1, nur daß jetzt ein anspruchsgemäßes Ethen/Propen/Buten-1-Terpolymer (Poly- α -olefin B) mit einer Schmelzviskosität (bei 190°C) von 8000 mPa · s als Ausgangsprodukt verwendet wird.

Eigenschaften	Ausgangsprodukt (Poly- α -olefin B)	Endprodukt (Poly- α -olefin 2)
Dichte, g/cm ³	0,87	0,87
Zusammensetzung:	5 Gew.-% Ethen 67 Gew.-% Propen 28 Gew.-% Buten-1	
Schmelzviskosität bei 190°C, mPa · s	8 000	2 700
Erweichungspunkt (Ring und Kugel), °C	105	104
Nadelpenetration 0,1 mm	20	23
Reißdehnung, %	300	170
Molekulargewicht Mw	61 000	45 000
Molekulargewicht Mn	7 500	7 300
Uneinheitlichkeit U	7,1	5,1
Quotient $\frac{\text{Schmelzviskosität}}{\text{Reißdehnung}}$	26,6	15,8

Ein direkt durch Polymerisation (an dem gleichen Katalysatorsystem wie Poly- α -olefin B) hergestelltes Ethen/Propen/Buten-1-Terpolymer gleicher Monomierzusammensetzung und einer Schmelzviskosität (bei 190°C) von 2900 mPa · s besitzt demgegenüber nur eine Reißdehnung von 90%. Der Quotient aus Schmelzviskosität und Reißdehnung beträgt 32,2.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung weitgehend amorpher Poly- α -olefine, die sich durch einen Erweichungspunkt zwischen 70 und 140°C, eine Schmelzviskosität bei 190°C zwischen 1000 und 100 000 mPa · s, eine Dichte kleiner als 0,90 g/cm³, eine Nadelpenetration zwischen 5 und 50 0,1 mm sowie eine über Gelpermeationschromatographie bestimmte Uneinheitlichkeit von höchstens 6 auszeichnen, dadurch gekennzeichnet, daß ein weitgehend amorphes Poly- α -olefin mit folgender Monomerenzusammensetzung:
3 bis 75 Gew.-% eines α -Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
25 bis 95 Gew.-% Propen und
0 bis 20 Gew.-% Ethen,
einem Erweichungspunkt zwischen 70 und 140°C, einer Schmelzviskosität bei 190°C zwischen 5000 und 200 000 mPa · s, einer Dichte kleiner als 0,90 g/cm³ und einer Nadelpenetration zwischen 5 und 50 0,1 mm bei einer Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes in Gegenwart eines Radikalspenders durch Scherbeanspruchung um mindestens die Hälfte in der Schmelzviskosität (bestimmt bei 190°C) erniedrigt wird.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangs-Poly- α -olefin eine Zugfestigkeit zwischen 0,5 und 10 N/mm² und eine Reißdehnung > 200% aufweist.
- Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangs-Poly- α -olefin ein binäres oder ternäres Copolymerisat aus den Monomeren Buten-1, Propen und ggf. Ethen ist.
- Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß beide doppelbindungshaltige Monomere, die mindestens eine funktionelle Gruppe besitzen, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Poly- α -olefin, anwesend sind.
- Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere mit funktioneller Gruppe Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Acryl- oder Methacrylsäure, Itaconsäure, Aconitsäure und deren Derivate wie z. B. Ester oder Amide sowie Vinyltrimethoxysilan und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt werden.
- Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abbaureaktion bei Temperaturen zwischen 150 und 250°C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wird.
- Gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellte Poly- α -olefine.
- Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Poly- α -olefine für Teppichschwerbeschichtungsmassen.